

Document 2
(JP-A-9-239277)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-239277

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02			B 0 1 J 35/02	J
				A
A 6 1 L 9/00			A 6 1 L 9/00	C
			9/01	B
B 0 1 J 21/06	Z A B		B 0 1 J 21/06	Z A B M

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-83243

(22) 出願日 平成8年(1996)3月11日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(71) 出願人 591115936

藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

(71) 出願人 592116165

橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2

ニューシティ本郷台D棟213号

(72) 発明者 渡辺 満

滋賀県草津市西波川二丁目3番1号 石原
産業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

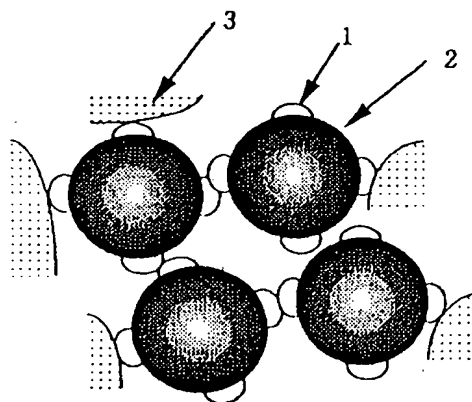
(54) 【発明の名称】 光触媒粉体およびそれを用いた光触媒体ならびにそれらを用いた環境浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、かつ、長期間にわたって固着できる光触媒粉体を得ること。

【解決手段】 光触媒粒子の表面上に、光不活性物質を島状に担持してなる光触媒粉体である。また、この光触媒粉体を支持体に固着してなる光触媒体である。

【効果】 本発明の光触媒粉体は、光不活性物質の立体的障害により、支持体との直接的な接触をさけることができる部分で光触媒粒子を固着させることができるので、紙、繊維等の酸化力に対して弱い支持体にも光触媒粒子を強固に、かつ、長期間にわたって固着できる。また、本発明の光触媒粉体を支持体に固着してなる光触媒体は、環境汚染物質を効率よく、かつ、簡易に浄化することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒粒子の表面上に光不活性物質を島状に担持してなることを特徴とする光触媒粉体。

【請求項2】 光不活性物質の担持面積が、光触媒粒子の表面積の5～80％であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項3】 光不活性物質を0.1～30重量％担持してなることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項4】 光不活性物質が、珪素、アルミニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項5】 光触媒粒子が酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項6】 光触媒粒子の粒子径が、0.005～0.5μmであることを特徴とする請求項1に記載の光触媒粉体。

【請求項7】 請求項1に記載の光触媒粉体を支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体。

【請求項8】 支持体が紙であることを特徴とする請求項6に記載の光触媒体。

【請求項9】 請求項1に記載の光触媒粉体または請求項6に記載の光触媒体に光照射下、環境汚染物質を接触させることを特徴とする環境浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒粉体およびそれを支持体に固着してなる光触媒体ならびにそれらを用いた環境浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンなどの光触媒粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射するとその表面に正孔と電子が発生する。特に、その生じた正孔はオゾンよりも強力な酸化力を有しており、抗菌や有機物の分解など様々な化学反応を引き起こす。この光触媒機能を利用して、工業排水、生活排水等の汚水の浄化や大気中に含まれる有害物質の分解・浄化、抗菌等の環境浄化への応用が試みられている。この光触媒粒子を用いる際には、処理系からの分離操作や取り扱いのしやすさなどの為に光触媒粒子をそれよりも大きな支持体上に固着させて用いる場合が多い。光触媒粒子を支持体に固着させる方法としては、光触媒粒子を支持体に付着させた後高温で加熱して焼結する方法や、高温に熱した支持体上に有機チタネートを吹き付け支持体上で熱分解させて光触媒体とする方法などがよく知られている。また、特開平4-284851号には光触媒粒子とフッ素樹脂を積層圧着させる方法、特開平4-334552号には光触媒粒子をフッ素樹脂ポリマーに熱融着させる方法が記載されている。さらに特開平5-49861号には多

孔性膜と支持体で光触媒層をはさむ方法や、特公平5-3360号には光触媒粒子を多孔性支持体に付着させて使用する方法が記載されている。また、光触媒粒子を衣服や紙などに混ぜ込み固着させることも考えられている。この場合には、衣服や紙の原料繊維と光触媒粒子とを混合し、次いで、紡糸したり、抄造したりする方法が採られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、光触媒粒子を支持体に固着する前記の従来方法では、
①光触媒粒子を加熱して固着する場合には、耐熱性を有する支持体にしか用いることができないこと。さらに、加熱により光触媒粒子の光触媒機能が低下しやすいこと。

②光触媒粒子を有機バインダを用いて固着したり、衣服や紙などに混ぜ込む場合には、光触媒粒子の強力な光触媒機能により、有機バインダや原料繊維を分解してしまい、固着強度の低下や商品の変質を招き、実用に耐えうる性能を維持できないこと。また、色物の衣服や紙などに混ぜ込むと、染料そのものの分解が起り色あせの原因となること。等の問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光触媒粒子の表面上に光不活性物質を島状に担持させた光触媒粉体はその光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、かつ、長期間にわたって固着できることを見出し、本発明を完成した。光触媒粒子に光不活性物質を島状に担持させることにより、本発明の光触媒粉体は、光触媒粒子の表面上に形成した光不活性部分を介して支持体上に固着することができるため、酸化力に耐性のない弱い支持体であっても、支持体は光触媒粒子の酸化力の影響を受けることなく安定して光触媒粒子を固着することが可能であり、しかも、光触媒粒子の表面上の光活性な部分は十分に残っているため、抗菌作用、脱臭、防汚などの光触媒機能を十分に発揮することができる。

【0005】すなわち、本発明は、その光触媒機能を損なうことなく、あらゆる支持体に強固に、かつ、長期間にわたって固着できる光触媒粉体およびそれを支持体に固着してなる光触媒体を提供することにある。さらに、本発明は、前記の光触媒粉体または光触媒体を用いた環境浄化方法を提供することにある。

【0006】本発明は、光触媒粒子の表面上に、光不活性物質を島状に担持してなることを特徴とする光触媒粉体である。本発明において、島状に担持した状態とは、光触媒粒子の表面が一部分露出するように光不活性物質が付着している状態をいい、光不活性物質の担持面積は光触媒粒子の表面積の5～80％程度が好ましく、10～80％程度がより好ましく、20～70％程度がもっとも好ましい。光不活性物質が島状に担持されていることは、電子顕微鏡観察により確認することができる。本

発明において、光不活性物質とは、光触媒反応に用いる光によっては半導性、触媒性を全くあるいはほとんど発現しない物質のことである。このような光不活性物質としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウムなどの金属水酸化物や含水酸化物、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウムなどのリン酸塩、セメント、石灰、珪瑯用フリットなどの無機系バインダ、モンモリロナイト、カオリン、タルク、雲母、セピオライトなどの粘土化合物等の金属化合物を挙げることができ、これらの金属化合物の1種または2種以上を用いることができる。本発明においては、光不活性物質としては、珪素、アルミニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種の化合物が好ましく、特に、アルミニウムの化合物がもっとも好ましい。光不活性物質の担持量は、光触媒粉体の重量に対して、0.1～30重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～20重量%の範囲であり、もっとも好ましくは1.0～15重量%の範囲である。光不活性物質の担持量が前記範囲より少ないと光触媒粒子の表面上には光活性な部分が少なく、その部分が支持体に接触して支持体の酸化劣化を引き起こしやすくなるため好ましくなく、また、前記範囲より多いと光触媒粒子の表面が光不活性物質により覆い尽くされ光触媒機能が発現されにくいため好ましくない。

【0007】本発明において、光触媒粒子とはそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると光触媒機能を発現する粒子のことであり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を1種または2種以上用いることができる。特に、優れた光触媒機能を有し、化学的に安定でかつ無害である酸化チタンが望ましい。さらに、光触媒粒子の光触媒機能を向上させるために、その内部および/またはその表面にV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pt及びAgからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種の金属及び/またはその化合物を含有させてもよい。本発明において、光触媒粒子の粒子径は、優れた光触媒機能を有し、かつ、光不活性物質を担持するうえで、0.005～0.5μmの範囲が好ましく、より好ましくは0.01～0.5μmの範囲、もっとも好ましくは0.01～0.3μmの範囲である。

【0008】本発明において、光触媒粒子は公知の方法で得られるものを用いることができる。例えば酸化チタン粒子を得る方法としては、①硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンやチタンアルコキシド等を、必要に応じて核形成用種子の存在下で加熱加水分解する方法、②塩化チタンやチタンアルコキシド等を気相酸化する方法、③硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンやチタンアルコキシド等にアルカリを添加して中和析出する方法など

がある。また、必要に応じて生成した酸化チタン粒子を焼成したり水熱処理を行うこともできる。特に①で得られた酸化チタン粒子を100℃以上で水熱処理したものは高い光触媒機能を有するものが得られるので好ましい。本発明において酸化チタンとは、酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、オルソチタン酸、メタチタン酸、水酸化チタンと一般によばれるものを含み、結晶型はなんら問わない。

【0009】本発明の光触媒粉体を製造するには、例えば、(1)光触媒粒子を水中に分散させた懸濁液に、光不活性物質あるいは光不活性物質となる物質を添加し、次いで、酸やアルカリで中和して、光触媒粒子の表面に島状に析出させる方法、(2)光触媒粒子を水中に分散させた懸濁液に、光不活性物質あるいは光不活性物質となる物質を添加し、次いで、濾過乾燥や蒸発乾固して、光触媒粒子の表面に島状に担持させる方法、(3)気相酸化法を用いて光不活性物質を光触媒粒子の表面上に島状に担持させる方法などを用いることができる。これらの方法に用いる光不活性物質あるいは光不活性物質となる物質としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、塩化珪素、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウムなどの無機化合物、メチルシロキサンやポリメチルシロキサンなどの有機化合物を用いることができる。このようにして得られた光触媒粉体を、必要に応じて、濾過し、洗浄し、乾燥したり、あるいは焼成したりしてもよい。

【0010】次に、本発明は、前記光触媒粉体を支持体に固着してなることを特徴とする光触媒体である。本発明の光触媒粉体を光触媒反応に用いるには、粉体の状態で用いることもできるが、取り扱いのしやすさの点で支持体に固着して光触媒体として用いるのが好ましい。支持体としては、金属、セラミックス、ガラスなどの無機物、ポリマ、布、紙、板やそれらの原料繊維などの有機物を用いることができる。特に、支持体として紙を用いた光触媒体は障子、ふすま、壁紙などの建具に利用して室内の光脱臭、防汚、抗菌を行うことができるほか、軽量であり加工が容易であるため冷暖房機や換気扇のフィルターなどの種々の用途に利用できるという優れた利点を有するものである。支持体の大きさ、形状や色相などには、特にとらわれる必要がなく、用途に応じてどのようなものでも用いることができる。本発明の光触媒体は、前記の本発明の光触媒粉体を水や有機溶媒に懸濁させ、必要に応じてバインダを添加して、支持体に浸漬したり、塗布したり、吹きつけたりした後乾燥して得ることができる。このようにして得られた光触媒体を、必要に応じて、焼成してもよい。

【0011】次に、本発明は、前記の光触媒粉体またはそれを支持体に固着してなる光触媒体に、光照射下、環境汚染物質を接触させて該環境汚染物質を浄化する方法である。前記の環境汚染物質としては、油、有機物など

の水質汚濁物質、アンモニア、メルカプタン、アルデヒド、アミン、硫化水素、炭化水素、硫黄酸化物、窒素酸化物などの大気汚染物質、細菌、菌、微生物、各種の汚れ成分などの環境悪化物質などを対象とすることができる。これらの環境汚染物質を、送風機や送液機を用いたり、自然対流や移動を利用したりして、光触媒粉末または光触媒体に接触させて、光触媒機能により浄化する。本発明の浄化方法に用いる光源としては、光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を放射できる光源が必要であり、例えば、太陽などの自然光源、紫外線ランプ、ブラックライト、水銀ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯などの人工光源を用いることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒粉末と光触媒体の概念図を図1、図2に示す。光不活性物質1を光触媒粒子2の表面に島状に担持することにより、支持体3との直接的な接触がない部分で光触媒粒子2は固着され、かつ、光不活性物質1が担持されていない光触媒粒子表面にて、抗菌・脱臭・有機物分解・防汚などの光触媒機能を発揮させることができる。次に、従来の光触媒粉末と光触媒体の概念図を図3に示す。光触媒粒子2と支持体3とが直接接触しているため、光触媒粒子2の光触媒機能により支持体3が分解され、光触媒粒子2が支持体3から脱離してしまう。

【0013】

【実施例】

実施例1

硫酸チタンルを加熱加水分解して得た酸性酸化チタンゾル（石原産業株式会社製、CS-N）に水酸化ナトリウムを加えpH7に調整した後濾過、洗浄を行った。次いで、得られた酸化チタン湿ケーキに水を加えてTiO₂に換算して100g/lのスラリーを調製した。このスラリーに水酸化ナトリウムを加えpH10に調整した後、オートクレーブで150℃の温度で3時間水熱処理をした。次いで、水熱処理後のスラリーに硝酸を加えて中和し、pHを7に調整した後、濾過し、洗浄を行った。この酸化チタンの粒子径は20nmであった。これをTiO₂に換算して200g/lの酸化チタンスラリーを調製した。また別に、アルミン酸ソーダ（NaAlO₂・H₂O、ナカライテスク社製）を1N水酸化ナトリウム水溶液に60℃に加温しながら溶解し、Al₂O₃に換算して100g/lのアルミン酸ナトリウム水溶液を調製した。次いで、前記の酸化チタンスラリーを500ml（TiO₂に換算して100g）採取し、このスラリー中に、前記のアルミン酸ナトリウム水溶液Bを70ml（Al₂O₃に換算して7g、酸化チタン重量基準で7%）を徐々に添加した後、純水を430ml加えてTiO₂に換算して100g/lの混合スラリーを作成した。この混合スラリーのpHは12.8であった。次いで、こ

の混合スラリーを60℃に加温し、30分間保持したのち、1N硫酸水溶液で中和し、pHを7に下げ、引き続き、1時間熟成を行った。この後、室温まで徐冷し、再度pH7に調整した後濾過し、濾液の導電率が10μSになるまで純水で洗浄し、110℃の温度で1晩乾燥後、乳鉢で粉碎して、本発明のアルミナ7重量%処理酸化チタン光触媒粉末（試料A）を得た。

【0014】実施例2

実施例1において、アルミン酸ナトリウム水溶液の添加量を100ml、純水添加量を400mlとしたこと以外は、実施例1と同様に処理して、アルミナ10重量%処理酸化チタン光触媒粉末（試料B）を得た。

【0015】実施例3

実施例1において、アルミン酸ナトリウム水溶液の添加量を150ml、純水添加量を300mlとしたこと以外は、実施例1と同様に処理して、アルミナ15重量%処理酸化チタン光触媒粉末（試料C）を得た。

【0016】実施例4

実施例1において、アルミン酸ナトリウム水溶液に代えて珪酸ナトリウム水溶液（SiO₂に換算して30重量%）33mlを用いたこと、純水添加量を367mlとしたこと以外は、実施例1と同様に処理して、シリカ10重量%処理酸化チタン光触媒粉末（試料D）を得た。

【0017】比較例1

実施例1において、酸化チタンスラリーを濾過し、乾燥した後、乳鉢で粉碎して得た未処理酸化チタン粉末を比較試料（試料E）として用いた。

【0018】比較例2

市販品の酸化チタンP-25（Degussa社製 未処理酸化チタン粉末、粒子径20nm）を比較試料（試料F）として用いた。

【0019】前記の実施例及び比較例で得られた光触媒粉末（試料A～F）を電子顕微鏡で観察したところ、実施例1～4で得られた試料A～Dでは、光不活性物質（アルミナまたはシリカ）が光触媒粒子（酸化チタン）の表面上に島状に担持されていた。一方、比較例1、比較例2で得られた試料E、試料Fでは、光不活性物質は担持されていなかった。

【0020】次に、前記の実施例および比較例で得られた光触媒粉末（試料A、EおよびF）をそれぞれ濾紙に固着した光触媒体を以下の方法で得た。まず、前記の実施例及び比較例で得られた光触媒粉末（試料A、EおよびF）3gをそれぞれ70mlマヨネーズ瓶に入れ全量30mlとなるように純水を加えた。これにガラスビーズを40g入れ、蓋をした後ベイントシェイカーで30分間よく振とうし、次いで、ガラスビーズを除去して光触媒分散液を得た。この光触媒分散液2mlにさらに純水を20ml加え良く攪拌した後、あらかじめ油性マジックインキ（赤色）で染色しておいた濾紙（Whatman製No.1、面積9cm²）上に塗布し、その

後、80℃で乾燥させて光触媒担持紙（光触媒体）を作成した。

【0021】この光触媒担持紙上の紫外線（365nm）の強度が0.5mW/cm²となるようにこれにブラックライト光を照射し、一定時間後の紙の拡散反射スペクトルを分光光度計（島津分光光度計UV-3101PC 積分球使用）で測定し退色性の経時変化をみた。実施例1の試料Aの結果を図6に、比較例1の試料Eの結果を図7に、比較例2の試料Fの結果を図8に、それぞれ示す。実施例1の試料Aを用いた場合、図6より明らかなように、色の変化（退色性）は認められず、試料Aによる染料の分解は認められなかった。この結果から、さらに光照射を続けても、染料や紙の繊維の分解は起こりにくいと考えられる。一方、比較例1、2の試料E、Fを用いた場合には、図7、図8より明らかなように、色の変化が短時間で認められ、試料による染料の分解が起こっていることがわかった。この状態で光照射を続けられ、試料により染料がさらに分解され、さらには紙の繊維も分解されると推定される。

【0022】次に、試料の光触媒機能を次の方法で調べた。まず、前記の実施例及び比較例で得られた光触媒粉体（試料A～F）をそれぞれ0.4g採取し、一辺3cm（面積9cm²）の正方形のセルに均一に敷き詰めた。これを、別個に0.5lのバイレックス製ガラス容器に入れ封入した後、初期濃度が約200ppmとなるように、5%アセトアルデヒドガスを注入した。これを暗所で30分間放置して、試料にアセトアルデヒドを飽和吸着させた。次いで、試料表面の紫外線強度（365nm）が2mW/cm²となるようにHg-Xe灯（365nm透過フィルター 東芝UVD36Bを挿入）を照射して、アセトアルデヒドの分解反応速度を調べた。なお、アセトアルデヒドガス濃度はガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果を図9及び表1に示す。この結果から、実施例1～4の試料A～Dの光触媒機能は、比較例のものに比べ、同程度かまたはやや劣るものの実施には差支えないことがわかった。以上のことから、本発明の光触媒体は、従来の光触媒体に比し、光不活性物質を担持しているにもかかわらず遜色ない光触媒機能を有し、かつ、支持体への影響については顕著な改善効果が認められる。このことは、光触媒粒子の表面上に、光不活性物質が島状に分布して存在し、その光不活性物質を介して支持体と接触する構造をとっていることを示すものである。

【0023】

【表1】

	試料	分解速度定数 [min ⁻¹]	60分後のガス濃度 [ppm]
実施例1	A	0.022	36
実施例2	B	0.024	37
実施例3	C	0.028	39
実施例4	D	0.016	46
比較例1	E	0.040	7
比較例2	F	0.018	42

【0024】次に、試料の光不活性物質の表面担持率を次の方法で調べた。まず、実施例および比較例で得られた光触媒粉体（試料A、B、E）をそれぞれ0.4g採取し一辺3cmの正方形のセルに均一に敷き詰めた。これを別個に0.5lのバイレックス製ガラス容器に入れ封入した後、初期濃度が50、100、500、1000、2000、3000ppmとなるように5%アルデヒドガスをそれぞれ注入した。これを暗所で2時間吸着させた後、気相残留濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。この気相残留濃度から各試料の吸着平衡濃度および吸着量を求め、次に、これらの値を用いてラングミュア吸着等温式から吸着係数を算出した。光不活性物質の表面担持率は、光不活性物質を担持していない試料の吸着係数と各試料の吸着係数との減少率から算出した。実施例1の試料Aでは、光不活性物質の表面担持率は32%であり、実施例2の試料Bのそれは47%であった。なお、実施例3の試料C、実施例4の試料Dも同様に測定したところ、光不活性物質の表面担持率はそれぞれ60%、50%程度であった。

【0025】

【表2】

	試料	吸着係数 [mol ⁻¹ ・l]	光不活性物質の 表面担持率 [%]
実施例1	A	2.6 × 10 ⁴	32
実施例2	B	2.0 × 10 ⁴	47
比較例1	E	3.8 × 10 ⁴	0

【0026】

【発明の効果】本発明は、光触媒粒子の表面上に、光不活性物質を島状に担持してなることを特徴とする光触媒粉体であって、光不活性物質の立体的障害により、支持体との直接的な接触をさけることができる部分で光触媒

粒子を固着させることができるので、紙、繊維等の酸化力に対して弱い支持体にも光触媒粒子を強固に、かつ、長期間にわたって固着できる。本発明の光触媒粉体を支持体に固着してなる光触媒体は、優れた光触媒機能を有しており、かつ、取り扱いやすいものであって、環境汚染物質を効率よく、かつ簡易に浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒粉体の概念図である。

【図2】本発明の光触媒粉体の概念図である。

【図3】従来の光触媒粉体の概念図である。

【図4】実施例1で得られた試料Aの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

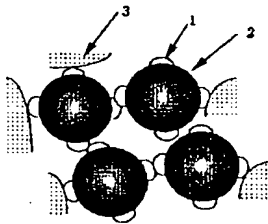
【図5】比較例1で得られた試料Eの粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

10 【符号の説明】

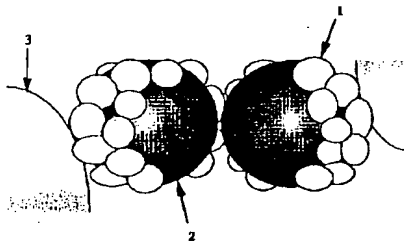
- 1 光不活性物質
- 2 光触媒粒子
- 3 支持体

*

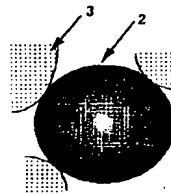
【図1】



【図2】



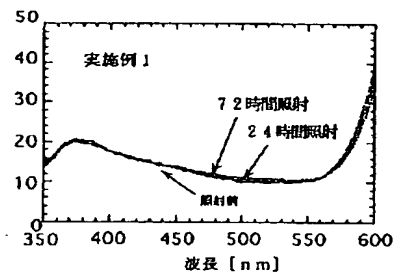
【図3】



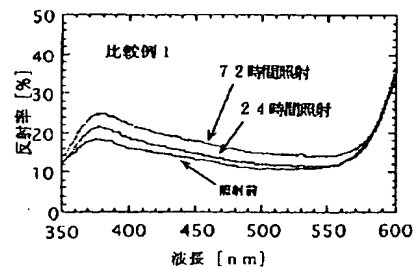
【図4】



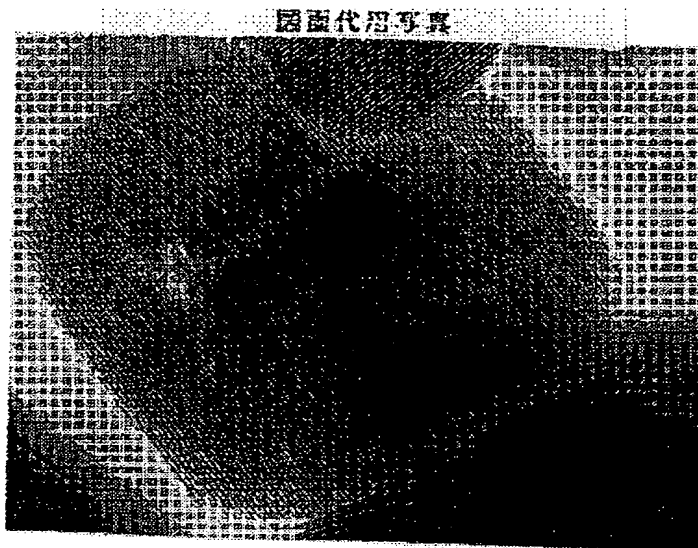
【図6】



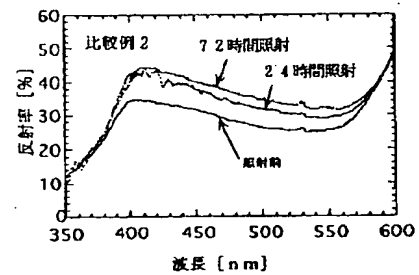
【図7】



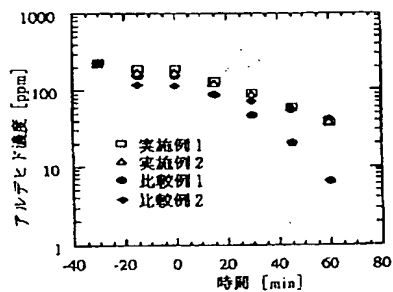
【図5】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

(72)発明者 橋本 和仁
神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町2000番地の
10南小菅ケ谷住宅2棟506号